

**CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND PRODUCTION THEREOF**

Patent number: JP63184764
Publication date: 1988-07-30
Inventor: OKUNO KEIZOU; FUJINAGA MASASHI
Applicant: KAWASAKI STEEL CO
Classification:
- **international:** G03G9/10
- **european:** G03G9/107
Application number: JP19860284270 19861201
Priority number(s): JP19860205039 19860902

[Report a data error here](#)**Abstract of JP63184764**

PURPOSE: To obtain a low-cost lightweight carrier for an electrophotographic developer having superior characteristics and a long service life by dispersing a nonmagnetic oxide phase comprising one or more among Si, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu and Mn in a magnetite (Fe_3O_4)-base matrix phase.
CONSTITUTION: Hematite-base iron oxide is mixed with nonmagnetic oxide powder comprising one or more among Si, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu and Mn, and only the hematite in the mixture is converted into magnetite by baking in an inert atmosphere to obtain a carrier for an electrophotographic developer. The proper amt. of the nonmagnetic oxide component to be mixed with the iron oxide is 10-40wt.% in case where the oxide phase is finely dispersed. In case of deposition on the grain boundaries, the proper amt. is 0.01-10wt.%. Thus, performance comparable to that of a ferrite carrier is obtained at a lower cost. Since the carrier of this invention is light in weight, it has low stirring resistance and the size of a copying machine can be reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-184764

⑤ Int. Cl.⁴

G 03 G 9/10

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

7265-2H

④ 公開 昭和63年(1988)7月30日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑥ 発明の名称 電子写真現像剤用キャリア及びその製造方法

⑦ 特 願 昭61-284270

⑧ 出 願 昭61(1986)12月1日

優先権主張 ⑨ 昭61(1986)9月2日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 昭61-205039

⑫ 発 明 者 奥 埜 計 造 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑬ 発 明 者 藤 長 政 志 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑭ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑮ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真現像剤用キャリア及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 主としてマグネタイト(Fe_3O_4) からなる母相中に、Si, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnの1種または2種以上からなる非磁性酸化物相が散在していることを特徴とする電子写真現像剤用キャリア。

2. ヘマタイト(Fe_2O_3) を主成分とする酸化鉄粉末にSi, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnの1種または2種以上からなる非磁性酸化物粉末を混合・造粒し、酸素濃度5 vol%以下の不活性雰囲気中焼成温度1000℃～1400℃で熱処理することにより、ヘマタイトのみを還元してマグネタイトとする電子写真現像剤用キャリアの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真の現像剤、詳しくは電子複

写機の2成分磁気ブラシ現像剤のキャリア及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

電子写真の2成分磁気ブラシ現像剤用のキャリアとしては、従来鉄粉やフェライトが用いられている。

キャリアには、 $10^4 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の高い比抵抗が求められるため、鉄粉キャリアは表面を酸化するか樹脂で被覆するなどして用いられる。このような表面の酸化層は、現像剤としての使用中の攪拌による摩擦や衝撃によって摩耗し易く、また鉄粉と樹脂被覆の密着性は十分でないことが多くはがれが生じ易い。従って長時間の使用に耐えないことが鉄粉キャリアの欠点となっている。

また、キャリアの寿命を左右するもうひとつの要素がトナーフィルミングである。現像中のキャリアの重要な役割は、トナーに均一な摩擦電荷を付与し、感光体の潜像部へ搬送することであるが、現像剤の攪拌によってキャリアとトナーが相互に衝突をくり返す際に、衝撃で破壊したトナー粒の

一部がキャリア表面を覆うようにして付着して膜を形成することがある。このような現象をトナーフィルミングという。トナーフィルミングを生じると、キャリアのトナーに対する摩擦帯電能力が低下し、トナー搬送能力が不足して画像濃度が低下してしまう。トナーフィルミングの発生には現像時の攪拌抵抗が関与している。攪拌抵抗が増すと、キャリアとトナー間の衝突時の圧力が増して、トナーフィルミングを生じ易くなる。そこで、キャリアを長寿命化するためには、攪拌抵抗を下げる必要がある。鉄粉キャリアは比重が大きいため攪拌抵抗が大きく、トナーフィルミングを生じ易い。従って、この観点からも鉄粉キャリアは長時間の使用に耐えないと言える。

また、鉄粉キャリアの飽和磁化は約200emu/g程度であるが、このような高い飽和磁化のキャリアを用いると、現像時の磁気ブラシの強度が過大となって、現像されたトナー像を硬いブラシで掃くことによってコピー画面に刷毛目状の痕跡が残るいわゆるブラシマークを生じることが多い。

欠点もあった。

本発明は、マグネタイトキャリアの低比抵抗、高飽和磁化の欠点を解消し、更に軽量で長寿命であるとともに、安価にして優秀な特性を持つ電子写真現像剤用キャリア及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の電子写真現像剤用キャリアは、主としてマグネタイト(Fe_3O_4)からなる母相中に、Si, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnの1種または2種以上からなる非磁性酸化物相が散在していることを特徴とするものである。このとき、散在とは粒界析出、表面析出などを含む概念である。

また、本発明の電子写真現像剤用キャリアの製造方法は、ヘマタイト(Fe_2O_3)を主成分とする酸化鉄粉末に、Si, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnの1種または2種以上からなる非磁性酸化物粉末を混合・造粒し、酸素濃度5 vol%以下の不活性雰囲気中焼成温度1000℃～1400℃で熱処

(発明が解決しようとする問題点)

鉄粉キャリアのこれらの欠点を解消するために、特公昭56-52305号公報などに見られるフェライトキャリアが使用されている。フェライトキャリアは高比抵抗で内部まで均一で化学的に安定な酸化物であることに加えて、鉄粉キャリアの見掛け密度約4.5g/cm³に対して約2.5g/cm³と軽量であるため、長寿命であることを特徴とし、更に飽和磁化が40～60emu/g程度であり、コピー印画にブラシマークが無く、高解像度であることを特徴とする。しかしながら、このフェライトキャリアは、特公昭56-52305号公報、特開昭58-171059号公報などに見られるように、ニッケル、マンガン、銅などの高価な金属を含有するため、コスト面で問題がある。フェライトに類似の物質で安価なマグネタイトを使用したキャリアも特開昭60-458号公報に開示されているが、マグネタイトキャリアは軽量で長寿命ではあっても、低比抵抗のため樹脂被覆を要し、約92emu/gと高飽和磁化のため磁気ブラシ強度が過大となってブラシマークを生じるなどの

理することにより、ヘマタイトのみを還元してマグネタイトとすることを特徴とするものである。

(作 用)

このようなSi, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnの1種又は2種以上からなる酸化物非磁性相の存在により、キャリアの粒子全体としての単位重量あたりの飽和磁化は、マグネタイトの約92emu/gから30～80emu/g程度まで低下する。また、Si, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnからなる酸化物非磁性相は同時に高電気抵抗であるため、微細に分散あるいは粒界や表面に存在することによってマグネタイトによる電気伝導経路を細かく分断して、キャリアの比抵抗をマグネタイトキャリアの約 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に向上させる。

また、 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , V_2O_5 , Sb_2O_3 , SnO_2 , PbO , CuO , MnO などの非磁性相は比重が約2.6～4.0g/cm³であり、マグネタイトの約5.2g/cm³より小さいため、本発明の電子写真現像剤用キャリアの見掛け密度は1.8～2.2g/cm³となり約2.5

g/cm³ のフェライトキャリアより軽量であり、トナーフィリングが生じにくく、長時間にわたって高品位のコピー画質を保つことができる。

(実施例)

本発明の電子写真現像剤用キャリアは、主としてヘマタイトからなる酸化鉄とSi, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mn の1種または2種以上からなる非磁性酸化物粉末を混合し、不活性雰囲気中で焼成し、ヘマタイトのみを還元してマグネタイトとすることにより得られる。以下にその具体的な製造方法を述べる。

粒径0.1～10 μ mの主としてヘマタイトからなる酸化鉄に粒径0.1～10 μ mのSi, Ca, Al, Mg, Fe, V, Sb, Sn, Pb, Cu, Mnの1種又は2種以上からなる非磁性酸化物粉末を好ましくは0.01～40wt%の範囲で加え、分散剤を添加した水に分散させて、アトライターミル、ボールミルなどを用いて湿式粉碎・混合しスラリーを得る。非磁性酸化物粉末のうちSi, Ca, Al源としては、カオリナイト、珪砂、粘土類、シリカ粉末、アルミナ粉末

などが適し、又他の金属源としては各々の酸化物が適する。分散材としては、ヘキサメタリン酸アンモニウム塩、ピロリン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩などが適する。得られたスラリーにバインダを加えてスプレードライヤーで乾燥・造粒する。バインダにはポリビニルアルコールを0.1～1wt%用いる。

造粒した原料を、不活性雰囲気中で焼成することによって例えばSiO₂, CaO, Al₂O₃などの非磁性相をそのままに、ヘマタイトのみマグネタイトに還元・焼結し、マグネタイト中に非磁性相が分散あるいは粒界や表面に存在した組織とする。このとき、SiO₂, CaO, Al₂O₃などの非磁性相とヘマタイトまたは還元したマグネタイトが反応しないためには、焼成温度を1400℃以下とすることが必要である。また、その後の実験の結果わかったことであるが、キャリアとして必要な飽和磁化を得るためにはヘマタイトの還元を十分に行うことが肝要で、少なくとも1000℃以上の焼成温度とすべきである。従って、焼成温度範囲は1000～1400℃であ

る。焼成雰囲気は、窒素またはアルゴンの不活性ガスを用いるが、必要に応じて5vol%程度までの酸素を雰囲気に混合して、ヘマタイトの還元率を制御して飽和磁化を下げるができる。この場合、酸素濃度が5vol%を超えるとヘマタイトの還元が十分行われず、キャリアとして必要な飽和磁化が得られない。

前述の酸化鉄に混合する非磁性成分の量は、その酸化物相を微細に分散させる場合には10～40wt%が好適であり、又粒界析出させる程度で良い場合には0.01～10wt%が好適である。

また、前述の非磁性酸化物相を微細に分散させる場合であって該酸化物相が高融点である場合には、マグネタイトのみからなるキャリアに比較して焼結性が低下して結晶粒の成長が抑えられているので、この焼結性を補うために前述の酸化物中低融点の酸化物を添加することは好適である。この場合、低融点酸化物としてはCuO, V₂O₅, Sb₂O₃, SnO₂, PbOが適当である。添加量は0.1～5wt%が適当であるが、中でも1.0～2.0wt%が最適であ

る。

実施例1

鉄鋼酸洗廃液から回収された酸化鉄（平均粒径0.8 μ m、ヘマタイト99.4%）に、第1表に示す非磁性成分を加えて試料1～4とした。

第1表

試料番号	酸化鉄	非磁性成分
1	21kg	カオリナイト9kg
2	21kg	珪砂 11.9kg
3	21kg	シリカ粉末9kg
4	21kg	アルミナ粉末9kg, CuO 0.3kg

1) 平均粒径3 μ mまでアトマイザで粉碎

配合した原料をヘンシェルミキサで予備混合した後、水30kgと分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩150g(0.5wt%)を加え、アトライター中で60分間粉碎・混合してスラリー化した。得られたスラリーをスプレードライヤーで乾燥・造粒した後、篩で分級し88～125 μ mの粒径としたものを

アルミナ製容器を用いて窒素雰囲気中で焼成した。焼成温度は1350℃で5時間保持の後炉冷した。得られたキャリアの特性を第2表に示す。

第2表

試料番号	飽和磁化 (emu/g)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	見掛け密度 (g/cm^3)
1	62.0	7×10^9	1.8
2	62.5	1×10^{10}	1.9
3	61.8	8×10^9	1.8
4	60.7	5×10^9	2.2

このキャリアに市販のスチレン-アクリル共重合樹脂系のトナーを5wt%添加して現像剤とし、市販の複写機(ノンコートフェライトキャリア使用中速機)で実写テストを行った。テストの結果良好な画像濃度、解像度が得られ、80,000枚のコピー後も画質の低下はなかった。80,000枚のコピー後のキャリアを回収して電子顕微鏡観察したところ、トナーフィルミングは生じていなかった。

実施例2

ヘマタイト20kgに対し酸化ケイ素(SiO_2)および酸化カルシウム(CaO)の添加量を $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1/1$ (重量比)で添加量を100g, 200g, 300g, 400g, 500g, 700g, 1000g, 1200g, 2000gとして混合し、分散剤を加え、スラリー濃度50wt%のスラリーとした。次にアトライターによりミリング処理し、PVAをバインダーとして加え、スプレードライヤーにて造粒、乾燥を行った。しかる後、酸素濃度を制御した窒素ガス中で1300℃、3時間の焼成を行った。

また、比較例として、添加物(SiO_2 および CaO)を加えず、ヘマタイトのみを用いる他前述実施例と同一条件で電子写真用キャリアを製造した。その後得られたキャリアに対して磁気特性(飽和磁化)、電気抵抗(比抵抗)、帯電量を測定した。結果を第3表に示す。

第3表

試料番号	添加量 (SiO_2/CaO)/ Fe_2O_3 (wt%)	飽和磁化 (emu/g)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)
5	0.5	93.0	5.1×10^9	0.98
6	1.0	92.3	6.3×10^9	1.03
7	1.5	92.0	7.1×10^9	1.06
8	2.0	91.0	7.4×10^9	1.07
9	2.5	90.0	9.2×10^9	1.08
10	3.5	88.7	3.4×10^9	1.12
11	5	86.4	4.7×10^9	1.14
12	6	85.7	7.3×10^9	1.23
13	10	84.6	4.8×10^{10}	1.35
比較例	0	95	6.3×10^9	1.39

さらにこれらのキャリアを使用して実写テストを行った。実写テストはキャリア1kgに対しトナー濃度5wt%になる様に現像剤を調整して市販の複写機により実施した。実写テストとして、画像濃度、解像度は画像解析装置により測定するとともに、ガブリ現象の有無、さらには画質の低下なくコピーできる枚数を測定した。画像特性の結果を第4表に示す。

第 4 表

試料番号	画像濃度	解像度	カブリ現像	コピー枚数
5	1.42	4.5	断	50000 枚以上
6	1.41	4.5	断	53000
7	1.42	5.6	断	54000
8	1.43	4.0	断	60000
9	1.46	5.6	断	58000
10	1.47	5.0	断	62000
11	1.46	4.5	断	60000
12	1.43	5.0	断	59000
13	1.44	5.0	断	58000
比較例	1.25	4.0	少々	45000 枚以下

この結果、従来のフェライト系キャリアを使用した場合、ほぼ45000枚で現像不良を生じたのに対し、本発明によるキャリアは全て50000枚以上の鮮明なコピーが得られた。また、本発明によるキャリアを使用した場合、実写テスト後のキャリア粒子の表面状態を調べた結果表面の平滑性に変化はなく、また、トナーフィルミングの現象も生じてないことがわかった。

実施例 3

酸化鉄の他に、酸化物 V_2O_5 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 PbO 、 MgO 、 MnO 単独で2wt%含む組成で、常法に従い球状粒子とした。その後、酸素濃度0.1vol%の雰囲気下で1250℃、3時間焼成処理をおこない電子写真用キャリアを得た。得られた電子写真用キャリアの特性を第5表に示す。第5表において、帯電量は市販のトナーとキャリアとを回転ミル中で混合調整し、ブローオフで測定したキャリアの値として求めた。

第 5 表

低融点酸化物	比抵抗 ($\Omega \cdot cm$)	見掛け密度 (g/cm^3)	飽和磁化 (emu/g)	帯電量 ($\mu C/g$)
V_2O_5	5.1×10^8	2.3	83.1	1.15
SnO_2	6.2×10^7	2.1	84.6	1.02
Sb_2O_3	7.3×10^7	2.2	82.7	0.93
PbO	2.4×10^7	2.0	81.5	0.97
MgO	3.6×10^8	2.2	86.1	0.83
MnO	4.1×10^7	2.3	86.4	1.07

実施例 4

酸化物を2種以上用い、実施例3と同様の方法で電子写真用キャリアを得た。組合せと、得られたキャリアの特性を第6表に示す。

第 6 表

低融点酸化物	比抵抗 ($\Omega \cdot cm$)	見掛け密度 (g/cm^3)	飽和磁化 (emu/g)	帯電量 ($\mu C/g$)
$MnO + MgO$	6.1×10^7	2.3	85.2	1.23
$MnO + MgO + V_2O_5$	3.2×10^8	2.4	83.4	1.02
$MnO + MgO + PbO$	2.7×10^7	2.2	84.7	1.35
$MnO + MgO + Sb_2O_3$	7.3×10^7	2.1	83.6	0.97
$MgO + SnO_2$	4.3×10^7	2.2	82.1	0.85
$MnO + Sb_2O_3$	5.6×10^7	2.3	84.3	0.89

(発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明の電子写真現像剤用キャリアは、鉄粉キャリアより長寿命、高解像度でありマグネタイトキャリアの樹脂被覆を要する欠点を補い、フェライトキャリアと同等の性能をより安価に提供するものである。また、本発明の電子写真現像剤用キャリアは、2成分磁気ブラシ現像用のキャリアとして従来最も軽量であったフェライトキャリアより更に軽量であるため、攪拌抵抗が小さく、複写機の小型化を可能にするものである。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

